

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-373785

(43)Date of publication of application : 26.12.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

C09K 11/06

H05B 33/22

(21)Application number : 2001-181157 (71)Applicant : CANON INC

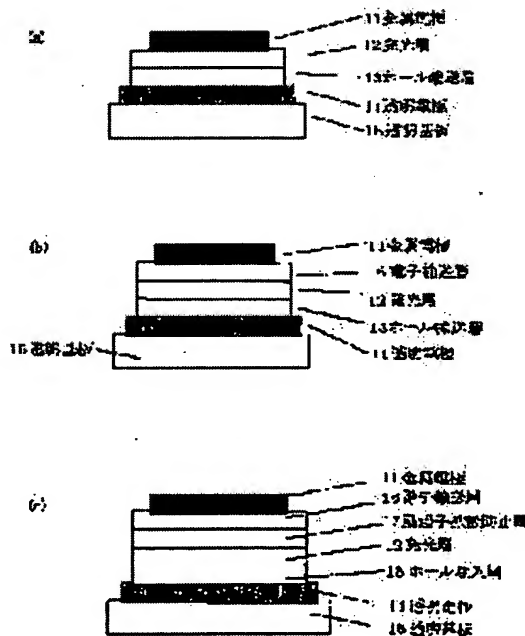
(22)Date of filing : 15.06.2001 (72)Inventor : KAMATANI ATSUSHI  
TAKIGUCHI TAKAO  
TSUBOYAMA AKIRA  
OKADA SHINJIRO  
MIURA KIYOSHI  
MORIYAMA TAKASHI  
KOGORI MANABU

## (54) LIGHT-EMITTING DEVICE AND DISPLAY DEVICE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light-emitting device with high luminous efficiency, high durability, and high brightness over a long time.

SOLUTION: This light-emitting device has at least one organic compound layer between a pair of electrodes, and has at least one layer of an organic compound in which the content of impurities is 1.0 mass% or less.



\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A light emitting device having further at least an organic compound layer whose content of an impurity is below 1.0 mass % in a light emitting device which has much more organic compound layer at least in inter-electrode [ of a couple ].

[Claim 2]The light emitting device according to claim 1, wherein content of said impurity is below 0.5 mass %.

[Claim 3]The light emitting device according to claim 1, wherein content of said impurity is below 0.1 mass %.

[Claim 4]The light emitting device according to any one of claims 1 to 3 to which said impurity is characterized by being low molecular weight from an organic compound which constitutes an organic compound layer.

[Claim 5]The light emitting device according to any one of claims 1 to 4, wherein said impurity is a decomposition product originating in an organic compound which constitutes an organic compound layer.

[Claim 6]The light emitting device according to any one of claims 1 to 5, wherein an organic compound layer containing said impurity is a luminous layer.

[Claim 7]The light emitting device according to any one of claims 1 to 5, wherein an organic compound layer containing said impurity is a hole transporting bed.

[Claim 8]The light emitting device according to any one of claims 1 to 5, wherein an organic compound layer containing said impurity is an electron transport layer.

[Claim 9]The light emitting device according to any one of claims 1 to 5, wherein an organic compound layer containing said impurity is a hole pouring layer.

[Claim 10]The light emitting device according to any one of claims 1 to 5, wherein an organic compound layer containing said impurity is an exciton diffusion prevention layer.

[Claim 11]The light emitting device according to any one of claims 1 to 10, wherein said light emitting device is a light emitting device using phosphorescence luminescence.

[Claim 12]A display having the light emitting device according to any one of claims 1 to 11 as a display device.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the light emitting device which used the organic compound.

It is related with an organic electroluminescence element with high efficiency stable by reducing the impurity in an element in more detail (organic EL device).

[0002]

[Description of the Prior Art]As for the organic EL device, the application study is energetically performed as high speed response nature or an efficient light emitting device. the -- being fundamental -- composition -- drawing 1 -- (-- a --) - (-- b --) -- having been shown -- [-- for example, -- Macromol . -- Symp . -- 125 -- one - 48 (1997) -- reference --] .

[0003]As shown in drawing 1, generally an organic EL device comprises a two or more layers organic layer layer between the transparent electrode 14 and the metal electrode 11 on the transparent substrate 15.

[0004]An organic layer consists of the luminous layer 12 and the hole transporting bed 13 in drawing 1 (a). ITO with a big work function, etc. are used as the transparent electrode 14, and the good hole pouring characteristic from the transparent electrode 14 to the hole transporting bed 13 is given. The good electron injection nature to an organic layer is given using the small metallic material of work functions, such as an alloy using aluminum, magnesium, or them as the metal electrode 11. 50-200-nm thickness is used for these electrodes.

[0005]The aluminum quinolinol complex (Alq3 which shows the example of representation to \*\* 1) etc. which have electron transport property and a luminescent characteristic are used for the luminous layer 12. The material which has electron-donative [, such as a biphenyl diamine derivative (alpha-NPD which shows the example of representation to \*\* 1), ], for example is used for the hole transporting bed 13.

[0006]When an electric field is impressed so that the element which constituted more than

shows a rectifying action, and it may become the negative pole about the metal electrode 11 and it may become the anode about the transparent electrode 14, an electron is poured into the luminous layer 12 from the metal electrode 11, and a hole is poured in from the transparent electrode 15.

[0007] Within the luminous layer 12, an exciton arises by recombination and the hole and electron which were poured in emit light. At this time, the role of an electronic blocking layer is played, the recombination efficiency of 12/of luminous layer hole transporting bed 13 interface increases, and luminous efficiency goes up the hole transporting bed 13.

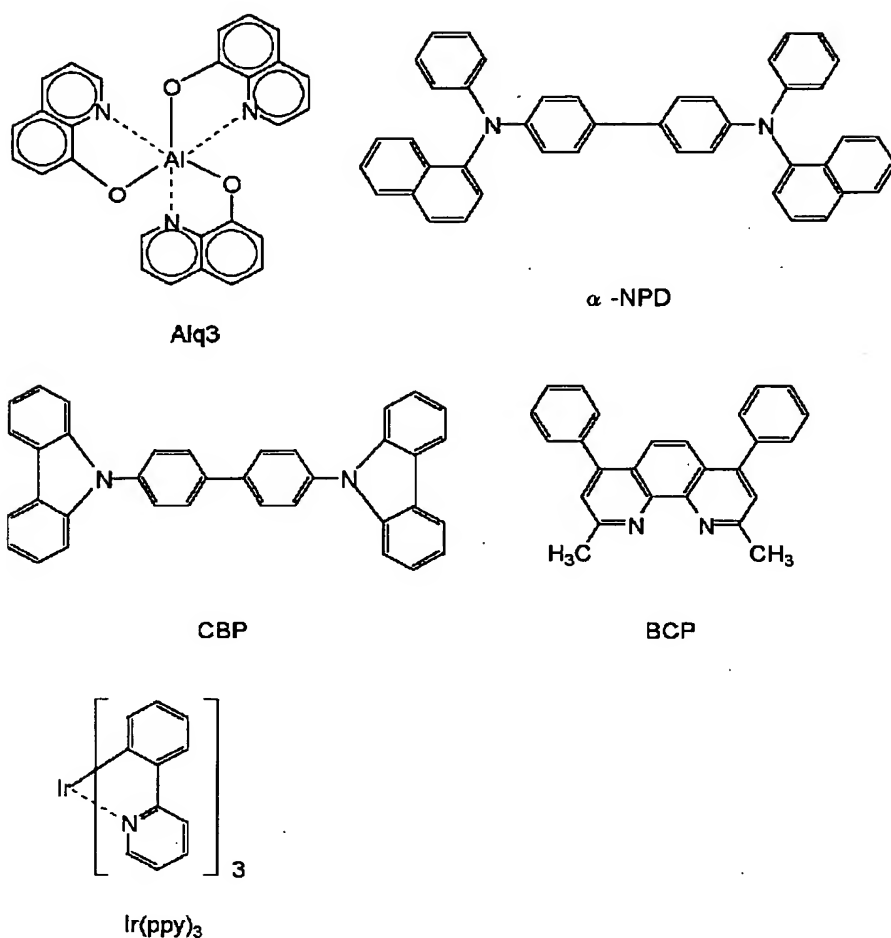
[0008] In drawing 1 (b), the electron transport layer 16 is formed between the metal electrode 11 of drawing 1 (a), and the luminous layer 12. Luminescence, and an electron and hole transportation can be separated and efficient luminescence can be performed by having more effective carrier blocking composition. As the electron transport layer 16, an oxadiazole derivative etc. can be used, for example.

[0009] Fluorescence in case luminescence generally used for the organic EL device until now will be from the singlet exciton of the molecule of a luminescence center in a ground state is taken out. Examination of the element which, on the other hand, does not use the firefly luminescence which went via the singlet exciton, but uses phosphorescence luminescence which went via the triplet exciton is made. the typical literature announced -- literature 1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. -- F.O'Brien et al..) Applied Physics Letters Vol 74, No3 p422 (1999), Literature 2: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. -- A. Baldo et al..) It is Applied Physics Letters Vol 75 and No1 p4 (1999).

[0010] In these articles, 4 lamination of the organic layer shown in drawing 1 (c) is mainly used. It consists of the hole transporting bed 13 from the anode side, the luminous layer 12, the exciton diffusion prevention layer 17, and the electron transport layer 16. The material used is the carrier transport material and phosphorescence luminescence material which are shown in \*\* 1. The abbreviation of each material is as follows.

Alq3: Aluminum quinolinol complex alpha-NPD: N4, N4'-Di-naphthalen-1-yl-N4, and N4 -- '-diphenyl-biphenyl-4 and 4' - diamine CBP: 4 and 4' - N, N' - dicarbazole-biphenyl BCP: 2 and 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1,10-phenanthroline PtOEP: platinum-octaethyl porphyrin-complex Ir(ppy)<sub>3</sub>: Iridium phenyl pyrimidine complex [0011]

[Formula 1]



[0012]the well head was acquired for the literature 1 and 2 -- Alq3 and the exciton diffusion prevention layer 17 being used with BCP, CBP being made alpha-NPD and the electron transport layer 16 with a host material at the luminous layer 12 at the hole transporting bed 13, and it being about 6% of concentration, and, PtOEP or Ir(ppy)<sub>3</sub> which is phosphorescence luminescence material is mixed and constituted.

[0013]The reason especially the phosphorescence nature luminescent material attracts attention is expectable [ high luminous efficiency ] theoretically. The exciton by which the reason is generated by career recombination consists of a 1-fold paragraph exciton and a 3-fold paragraph exciton, and the probability is 1:3. Although the old organic EL device had taken out the fluorescence at the time of changing to a ground state from 1-fold paragraph exciton as luminescence, theoretically, the luminescence yield was 25% to the generated number of excitons, and this was a theoretic maximum. However, if the phosphorescence from the exciton generated from 3-fold paragraph is used, one at least 3 times the yield of this is expected theoretically, and if transition by the intersystem crossing to 3-fold paragraph from still higher 1-fold paragraph in energy is taken into consideration, one 4 times the luminescence yield of 100% of this is theoretically expectable.

[0014]Otherwise in the literature which required luminescence from a triplet, JP,11-329739,A (an organic EL device and a manufacturing method for the same), There are

JP,11-256148,A (a luminescent material and the organic EL device using this), JP,8-319482,A (organic electroluminescent element), etc.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Especially in the organic EL device using the above and phosphorescence luminescence, luminescence degradation of an energization condition poses a problem. Although the cause of luminescence degradation of a phosphorescence light emitting device is not clear, generally since 3-fold paragraph life is longer than 1-fold paragraph life triple or more figures, Since a molecule is left for a long time by the energy-rich state, it is thought that a reaction with a circumference substance, formation of an excitation polymer, change of the molecule fine structure, a structural change of a circumference substance, etc. will take place.

[0016]Anyway, although high luminous efficiency is expected from a phosphorescence light emitting device, energization degradation poses a problem by one side.

[0017]Then, this invention is efficient light, it is excellent in endurance and an object of this invention is to provide the light emitting device and display which maintain a long period high-intensity.

[0018]

[Means for Solving the Problem]Paying attention to an impurity of an organic compound layer as a result of inquiring wholeheartedly that an aforementioned problem should be solved, quantity of an impurity contained in an organic compound layer finds out having affected the early characteristic and durable performance strongly, and this invention persons came to complete this invention.

[0019]That is, in a light emitting device which has much more organic compound layer at least in inter-electrode [ of a couple ], a light emitting device of this invention has further at least an organic compound layer whose content of an impurity is [ below 1.0 mass % ] below 0.1 mass % more preferably below in 0.5 mass %.

[0020]In a light emitting device of this invention, it is more preferred than an organic compound in which said impurity constitutes an organic compound layer that it is low molecular weight and that it is a decomposition product originating in an organic compound which constitutes an organic compound layer.

[0021]It is preferred that an organic compound layer containing said impurity is a luminous layer, a hole transporting bed, an electron transport layer, a hole pouring layer, or an exciton diffusion prevention layer.

[0022]It is preferred that said light emitting device is a light emitting device using phosphorescence luminescence.

[0023]A display of this invention was provided with the above-mentioned light emitting device as a display device.

[0024]

[Embodiment of the Invention]In order to raise the luminous efficiency of an EL element, it cannot be overemphasized that the light quantity child yield of the luminescence center

material itself is large. However, what energy transfer between host hosts or between host guests can be performed efficiently poses a big problem. Although luminescence -- degradation of a cause by energization is not clear for the moment, it is assumed that it is based on degradation of the material of the luminescence center material itself, the thing relevant to the environmental variation of the luminescent material by the circumference molecule, or a carrier transport layer, etc. at least.

[0025]The light emitting device of this invention is a light emitting device which has much more organic compound layer at least in inter-electrode [ of a couple ]. It is not limited especially as lamination of a light emitting device, but composition as shown in drawing 1 is mentioned.

[0026]The light emitting device of this invention has further at least an organic compound layer whose content of an impurity is [ below 1.0 mass % ] below 0.1 mass % more preferably below in 0.5 mass %. If the content of an impurity is below 1.0 mass %, it excels in endurance and, in the case of the light emitting device using phosphorescence luminescence, excels also at an initial characteristic.

[0027]the decomposition product originating in the organic compound which constitutes an organic compound layer instead of the impurity intentionally added with the impurity in this invention in order to raise luminous efficiency, and a reaction by-product -- for example, Refining is insufficient and what is being mixed into an organic compound from the beginning, the thing to generate in the pyrolysis by heating at the time of vacuum evaporation, etc. say the thing of the impurity mixed without meaning. Therefore, the impurity in this invention is usually low molecular weight from the organic compound which constitutes an organic compound layer.

[0028]The organic compound layers containing an impurity may be any of a luminous layer, a hole transporting bed, an electron transport layer, a hole pouring layer, and an exciton diffusion prevention layer.

[0029]The light emitting device of efficient and high durability of this invention is applicable to the product which needs [ energy saving or high-intensity ]. As an application, the light source of a display and a lighting system, or a printer, the back light of a liquid crystal display, etc. can be considered. As a display, energy saving, high visibility, and a lightweight flat-panel display become possible. As a light source of a printer, the laser light source section of the laser beam printer used widely now can be transposed to the light emitting device of this invention. The element which can carry out an address independently is arranged on an array, and image formation is carried out by exposing a request to a photoconductive drum. By using the element of this invention, a device body product can be decreased substantially. About a lighting system or a back light, the energy saving effect by this invention is expectable.

[0030]

[Example]Hereafter, this invention is explained while an example is shown.

[0031]The element of the lamination shown in below <Examples 1-5 and the comparative



examples 1-2> was produced. Glass substrate/ITO(70 nm)/alphaNPD(50 nm)/Alq3 (50 nm) / AlLi (Li1.8 mass %, 3 nm) / aluminum (100 nm)

[0032]The Al electrode was formed with the vacuum deposition method (below degree-of-vacuum  $10^{-4}$  Pa) from the organic compound layer.

[0033]In consideration of purity, alphaNPD repeated sublimation refining 3 times before vacuum evaporation, and checked that it was not less than 99.9% by high speed liquid chromatography. It checked that purity was not less than 99.9% also about Alq3 which is a metal complex. Although the vapor-deposited organic compound layer after vacuum evaporation was inspected, it checked that an impurity did not exist in this, either.

[0034]After making it go up to decomposition temperature once with the container which sealed alphaNPD at the time of alphaNPD stratification, vapor codeposition of the alphaNPD-\*\* again returned to the room temperature was carried out at a rate shown in Table 1.

[0035]When voltage was impressed to these elements, luminescence from Ir(ppy)<sub>3</sub> was checked. Voltage impressing of 12V was carried out in dry nitrogen by having used ITO as the anode, and the durable characteristic was evaluated. A result is shown in Table 1.

[0036]

[Table 1]

	αNPD-①含有量 (質量%)	半減時間 (hr)
実施例1	0	850
実施例2	0.10	800
実施例3	0.30	550
実施例4	0.50	400
実施例5	1	280
比較例1	2	100
比較例2	4	50

[0037]As shown in Table 1, it turned out that the content of alphaNPD-\*\* becomes especially good in endurance, and is still better by 0.1 mass % below by 1 mass %, and the content of alphaNPD-\*\* has influenced in durable performance strongly.

[0038]Although alphaNPD-\*\* was made to mix intentionally in this example, It has insufficient refining that alphaNPD-\*\* is actually mixed at the time of alphaNPD vacuum evaporation, and it can consider the case where the ingredient which originates in material from before vacuum evaporation at alphaNPD-\*\* remains, and the case where the ingredient which is heated at the time of vacuum evaporation, is decomposed with the heat, and originates in alphaNPD-\*\* mixes.

[0039]Below 0.1 mass % is [ the content of alphaNPD-\*\* / below 1.0 mass % / below 0.5% mass ] anyway, still more preferably good [ durable performance ] preferably.

[0040]The phosphorescence light emitting device of the lamination shown in below <Examples 6-10 and the comparative examples 3-4> was produced.

Glass substrate/ITO(70 nm)/alphaNPD(50 nm)/CBP:Ir(ppy)<sub>3</sub>(7%)/BCP(20 nm)/Alq3(50

nm)/AlLi (Li1.8 mass %, 3 nm) / aluminum (100 nm)

[0041]Like the last example, alphaNPD, CBP, Ir(ppy)<sub>3</sub>, BCP, and Alq3 were refined in not less than 99.9% of purity. After making it go up to decomposition temperature once like a last example with the container which sealed CBP at the time of the CBP:Ir(ppy)<sub>3</sub> stratification, CBP-\*\* again returned to the room temperature was made to mix at a rate shown in Table 2.

[0042]\*\* et al. -- \*\* -- when voltage was impressed to the element, luminescence from Ir(ppy)<sub>3</sub> was checked. The durable characteristic was evaluated like the last example. A result is shown in Table 2.

[0043]

[Table 2]

	CBP-②含有量 (質量%)	半減時間 (hr)
実施例 6	0	300
実施例 7	0.10	280
実施例 8	0.30	250
実施例 9	0.50	180
実施例 10	1	115
比較例 3	2	50
比較例 4	4	55

[0044]Below 0.1 mass % has [ below 1.0 mass % / below 0.5 mass % ] preferably the content of CBP-\*\* which is a decomposition product from CBP still more preferably good [ as shown in Table 2 ] like Examples 1-5 in order to raise durable performance.

[0045]In this phosphorescence light emitting device, a decomposition product is remarkable at below 1.0 mass %, and an initial characteristic is improved. That is, as compared with the case where the same voltage is applied, light emitting luminance more than doubles [ the above-mentioned impurity content ] 1.0 mass % and 2.0 mass %. An improvement of this initial characteristic is a phenomenon which is not in the fluorescent light emitting device of Examples 1-5.

It is a phenomenon peculiar to a phosphorescence light emitting device.

[0046]It was checked by the phosphorescence light emitting device by this example that this invention is useful. It became clear that the initial characteristic which is not in a fluorescent device is also improved.

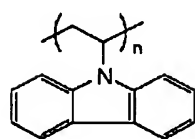
[0047]The polymers light emitting device of the lamination shown in below <Examples 11-15 and the comparative examples 5-6> was produced.

Glass substrate/ITO(70 nm)/PEDOT:PSS(50 nm)/PVK:Ir(ppy)<sub>3</sub> (3%) (50 nm) / Ca (100 nm)

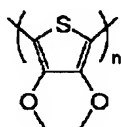
[0048]The structure of PEDOT, PVK, and PSS is as being shown below.

[0049]

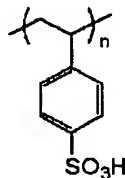
## [Formula 2]



PVK



PEDOT



PSS

[0050] PEDOT:PSS, PVK, and  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  were refined in not less than 99.9% of purity like the last example. After making it go up to decomposition temperature once like a last example with the container which sealed PVK at the time of the PVK stratification, PVK-<sup>\*\*</sup> again returned to the room temperature was made to mix at a rate shown in Table 3.

[0051]<sup>\*\*</sup> et al. -- <sup>\*\*</sup> -- when voltage was impressed to the element, luminescence from  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  was checked. The durable characteristic was evaluated like the last example. A result is shown in Table 3.

[0052]

[Table 3]

	PVK-③含有量 (質量%)	半減時間 (h r)
実施例 1 1	0	2 2 0
実施例 1 2	0. 1 0	2 0 0
実施例 1 3	0. 3 0	1 5 0
実施例 1 4	0. 5 0	1 0 0
実施例 1 5	1	8 5
比較例 5	2	4 0
比較例 6	4	3 0

[0053] Below 0.1 mass % has [ below 1.0 mass % / below 0.5 mass % ] preferably the content of PVK-<sup>\*\*</sup> which is a decomposition product from PVK still more preferably good [ as shown in Table 3 ] like Examples 1-5 in order to raise durable performance.

[0054] In this phosphorescence light emitting device, a decomposition product is remarkable at below 1.0 mass %, and an initial characteristic is improved. That is, as compared with the case where the same voltage is applied, light emitting luminance more than doubles [ the above-mentioned impurity content ] 1.0 mass % and 2.0 mass %.

[0055] Also in this example, it was checked that this invention is useful also to a phosphorescence light emitting device. It became clear that the initial characteristic which is not in a fluorescent device is also improved.

[0056] The phosphorescence light emitting device of the same lamination was produced using the same material as Examples 16-18 and the <comparative example 7> examples 6-10. However, about CBP, the difference was given to the purity before vacuum evaporation according to the difference of the degree of refining using three sorts, what carried out column purification, the thing refined in recrystallization, and the thing which carried out sublimation refining.

[0057]When component analysis of the thing which carried out vacuum deposition of the CBP to the glass substrate with  $\text{Ir(ppy)}_3$  was conducted as preliminary experiment; impurity concentration was 2% (comparative example 7), 1.0% (example 18), 0.5% (example 17), and 0.1% (example 16), respectively. These impurities were mixtures of various compounds.

[0058]The durable characteristic was evaluated like the old example using these elements. A result is shown in Table 4.

[0059]

[Table 4]

	不純物含有量 (質量%)	半減時間 (h r)
実施例 16	0. 07	380
実施例 17	0. 5	180
実施例 18	1	100
比較例 7	2	30

[0060]As shown in Table 4, like the old example, also in this example, the impurity content of below 0.5 mass % is [ below 1.0 mass % ] below 0.1 mass % still more preferably preferably, and it became clear that durable performance improves remarkably.

[0061]The phosphorescence light emitting device of the same lamination was produced using the same material as Example 19 and the <comparative example 8> examples 6-10. In this example, speed at the time of the vacuum deposition of a luminous layer was carried out in 0.2nm (example 19)/[ sec and ] and 1.0nm (comparative example 8)/[ sec and ].

[0062]When the thing which vapor-deposited the luminous layer on the glass substrate was analyzed as preliminary experiment, the impurity content was 0.2 mass % in 0.2nm (example 19)/sec, and was 1.2 mass % in 1.0nm (comparative example 8)/sec. The impurity was a mixture of various compounds.

[0063]The durable characteristic was evaluated like the old example using these elements. A result is shown in Table 5.

[0064]

[Table 5]

	不純物含有量 (質量%)	半減時間 (h r)
実施例 19	0. 2	200
比較例 8	1. 2	60

[0065]As shown in Table 5, durable performances differ with the difference of the impurity concentration by an evaporation rate. It became clear that the difference has produced this reason in the grade of disassembly of a compound with the speed of vacuum deposition.

[0066]

[Effect of the Invention]Above, like explanation, according to this invention, it excels in endurance and the light emitting device and display which maintain a long period high-

intensity can be obtained by efficient light. In the case of a phosphorescence light emitting device, an initial characteristic is also improved.

---

[Translation done.]

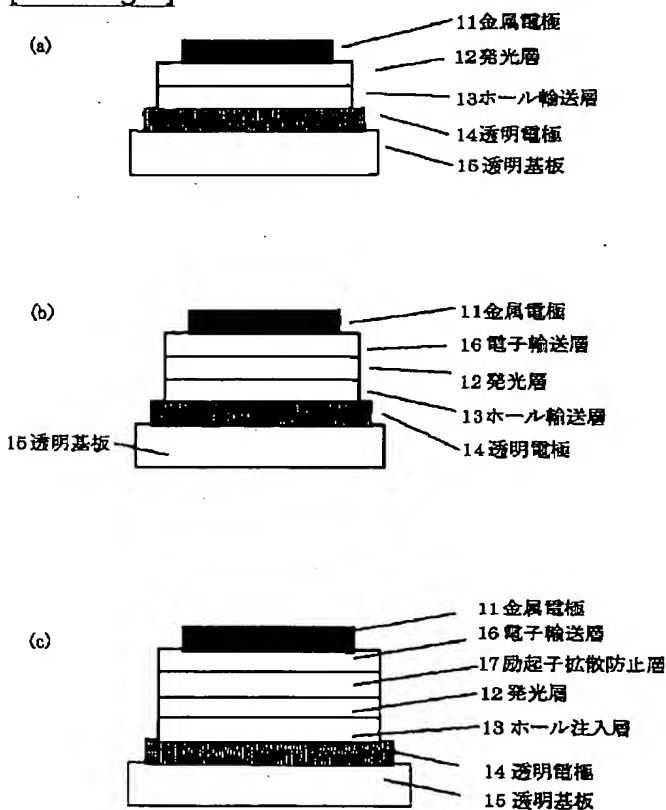
## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-373785  
(P2002-373785A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B
			D

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-181157(P2001-181157)

(22) 出願日 平成13年6月15日 (2001. 6. 15)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 鎌谷 淳

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 滝口 隆雄

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外2名)

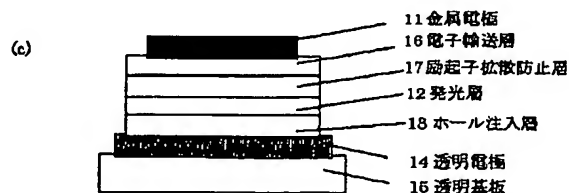
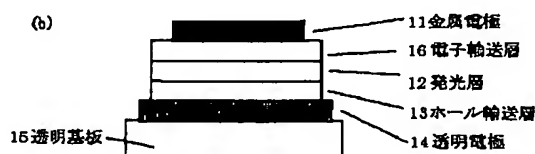
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子及び表示装置

(57) 【要約】

【課題】 高効率発光で、耐久性に優れ、長い期間高輝度を保つ発光素子を提供する。

【解決手段】 一对の電極間に少なくとも一層の有機化合物層を有する発光素子において、不純物の含有量が1.0質量%以下である有機化合物層を少なくとも一層有する発光素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一对の電極間に少なくとも一層の有機化合物層を有する発光素子において、不純物の含有量が1.0質量%以下である有機化合物層を少なくとも一層有することを特徴とする発光素子。

【請求項2】 前記不純物の含有量が0.5質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】 前記不純物の含有量が0.1質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項4】 前記不純物が、有機化合物層を構成する有機化合物より低分子量であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の発光素子。

【請求項5】 前記不純物が、有機化合物層を構成する有機化合物に由来する分解生成物であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の発光素子。

【請求項6】 前記不純物を含有する有機化合物層が発光層であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の発光素子。

【請求項7】 前記不純物を含有する有機化合物層がホール輸送層であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の発光素子。

【請求項8】 前記不純物を含有する有機化合物層が電子輸送層であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の発光素子。

【請求項9】 前記不純物を含有する有機化合物層がホール注入層であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の発光素子。

【請求項10】 前記不純物を含有する有機化合物層が励起子拡散防止層であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の発光素子。

【請求項11】 前記発光素子がりん光発光を用いた発光素子であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の発光素子。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載の発光素子を表示素子として備えたことを特徴とする表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物を用いた発光素子に関するものであり、さらに詳しくは素子内の不純物を低減することによって安定した効率の高い有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。その基本的な構成を図1(a)・(b)に示した[例えばMacromol. Symp. 125, 1～48(1997)参照]。

【0003】図1に示したように、一般に有機EL素子

は透明基板15上に透明電極14と金属電極11の間に複数層の有機膜層から構成される。

【0004】図1(a)では、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる。透明電極14としては、仕事関数が大きいたんが用いられ、透明電極14からホール輸送層13への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極11としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用い有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、50～200nmの膜厚が用いられる。

【0005】発光層12には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など（代表例は、化1に示すA1q3）が用いられる。また、ホール輸送層13には、例えばビフェニルジアミン誘導体（代表例は、化1に示す $\alpha$ -NPD）など電子供与性を有する材料が用いられる。

【0006】以上の構成をした素子は整流性を示し、金属電極11を陰極に透明電極14を陽極になるように電界を印加すると、金属電極11から電子が発光層12に注入され、透明電極15からはホールが注入される。

【0007】注入されたホールと電子は発光層12内で再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層13は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層12/ホール輸送層13界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【0008】さらに、図1(b)では、図1(a)の金属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層16としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【0009】これまで、一般に有機EL素子に用いられている発光は、発光中心の分子の一重項励起子から基底状態になるときの蛍光が取り出されている。一方、一重項励起子を経由した蛍光発光を利用するのではなく、三重項励起子を経由したりん光発光を利用する素子の検討がなされている。発表されている代表的な文献は、文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brienら、Applied Physics Letters Vol 74, No3 p422(1999))、文献2: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldoら、Applied Physics Letters Vol 75, No1 p4(1999))である。



【0010】これらの文献では、図1(c)に示す有機層の4層構成が主に用いられている。それは、陽極側からホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16からなる。用いられている材料は、化1に示すキャリア輸送材料とりん光発光性材料である。各材料の略称は以下の通りである。

Alq3: アルミキノリノール錯体

$\alpha$ -NPD: N4, N4'-Di-naphthalene-1-yl-N4, N4'-diphenyl-biphenyl-4, 4'-diamine

CBP: 4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl

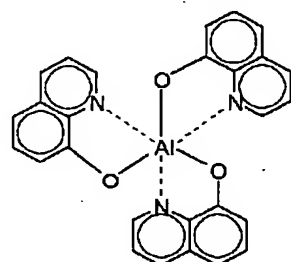
BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline

PtOEP: 白金-オクタエチルポルフィリン錯体

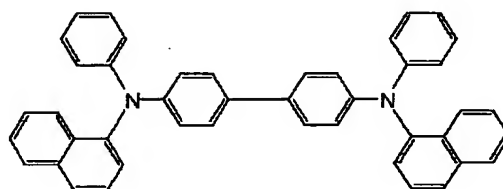
Ir(ppy)<sub>3</sub>: イリジウム-フェニルピリミジン錯体

【0011】

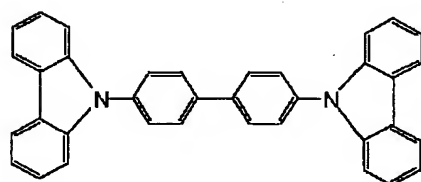
【化1】



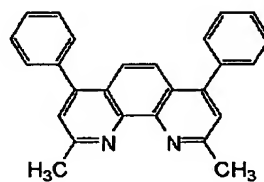
Alq3



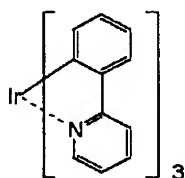
$\alpha$ -NPD



CBP



BCP



Ir(ppy)<sub>3</sub>

【0012】文献1, 2とも高効率が得られたのは、ホール輸送層13に $\alpha$ -NPD、電子輸送層16にAlq3、励起子拡散防止層17にBCP、発光層12にCBPを宿主材料として、6%程度の濃度で、りん光発光性材料であるPtOEPまたはIr(ppy)<sub>3</sub>を混入して構成したものである。

【0013】りん光性発光材料が特に注目されている理由は、原理的に高発光効率が期待できるからである。その理由は、キャリア再結合により生成される励起子は1重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1:3である。これまでの有機EL素子は、1重項励起子から基底状態に遷移する際の蛍光を発光として取り出していたが、原理的にその発光収率は生成された励起子数に対して、25%でありこれが原理的上限であった。しか

し、3重項から発生する励起子からのりん光を用いれば、原理的に少なくとも3倍の収率が期待され、さらに、エネルギー的に高い1重項からの3重項への項間交差による転移を考え合わせれば、原理的には4倍の100%の発光収率が期待できる。

【0014】他に、三重項からの発光を要した文献には、特開平11-329739号公報(有機EL素子及びその製造方法)、特開平11-256148号公報(発光材料およびこれを用いた有機EL素子)、特開平8-319482号公報(有機エレクトロルミネッセント素子)等がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】上記、りん光発光を用いた有機EL素子では、特に通電状態の発光劣化が問題

となる。りん光発光素子の発光劣化の原因は明らかではないが、一般に3重項寿命が1重項寿命より、3桁以上長いために、分子がエネルギーの高い状態に長く置かれるため、周辺物質との反応、励起多量体の形成、分子微細構造の変化、周辺物質の構造変化などが起こるのではないかと考えられている。

【0016】いずれにしても、りん光発光素子は高発光効率が期待されるが、一方で通電劣化が問題となる。

【0017】そこで、本発明は、高効率発光で、耐久性に優れ、長い期間高輝度を保つ発光素子及び表示装置を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特に有機化合物層の不純物に着目し、有機化合物層に含まれる不純物の量が、強く初期の特性や耐久性に影響を与えていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0019】即ち、本発明の発光素子は、一对の電極間に少なくとも一層の有機化合物層を有する発光素子において、不純物の含有量が1.0質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下である有機化合物層を少なくとも一層有することを特徴とする。

【0020】本発明の発光素子においては、前記不純物が、有機化合物層を構成する有機化合物より低分子量であること、有機化合物層を構成する有機化合物に由来する分解生成物であることが好ましい。

【0021】また、前記不純物を含有する有機化合物層が、発光層、ホール輸送層、電子輸送層、ホール注入層、または励起子拡散防止層であることが好ましい。

【0022】更に、前記発光素子がりん光発光を用いた発光素子であることが好ましい。

【0023】また、本発明の表示装置は、上記発光素子を表示素子として備えたことを特徴とする。

【0024】

【発明の実施の形態】EL素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率が大きいことは言うまでもない。しかしながら、ホスト-ホスト間、あるいはホスト-ゲスト間のエネルギー移動が如何に効率的にできるかも大きな問題となる。また、通電による発光劣化は今のところ原因は明らかではないが、少なくとも発光中心材料そのもの、または、その周辺分子による発光材料の環境変化に関連したもの、あるいは、キャリア輸送層の材料などの劣化によるものと想定される。

【0025】本発明の発光素子は、一对の電極間に少なくとも一層の有機化合物層を有する発光素子である。発光素子の層構成としては特に限定されず、図1に示す様な構成が挙げられる。

【0026】また、本発明の発光素子は、不純物の含有

量が1.0質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下である有機化合物層を少なくとも一層有する。不純物の含有量が1.0質量%以下であれば、耐久性に優れ、りん光発光を用いた発光素子の場合には、初期特性にも優れる。

【0027】本発明における不純物とは、発光効率を向上させるために故意に加える不純物ではなく、有機化合物層を構成する有機化合物に由来する分解物や反応副生成物例えば、精製が不十分で最初から有機化合物中に混入しているもの、蒸着時の加熱による熱分解で発生するもの等、意図せずに混入してしまう不純物のことをいう。従って、本発明における不純物は、通常、有機化合物層を構成する有機化合物より低分子量である。

【0028】また、不純物を含有する有機化合物層は、発光層、ホール輸送層、電子輸送層、ホール注入層、励起子拡散防止層のいずれであってもよい。

【0029】本発明の高効率・高耐久性の発光素子は、省エネルギーや高輝度が必要な製品に応用が可能である。応用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装置としては、省エネルギーや高視認性・軽量のフラットパネルディスプレイが可能となる。また、プリンターの光源としては、現在広く用いられているレーザビームプリンタのレーザ光源部を、本発明の発光素子に置き換えることができる。独立にアドレスできる素子のアレイ上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画像形成する。本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することができる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

【0030】

【実施例】以下、実施例を示しながら本発明を説明する。

【0031】＜実施例1～5、比較例1～2＞以下に示す層構成の素子を作製した。ガラス基板/ITO(70nm)/ $\alpha$ NPD(50nm)/Alq3(50nm)/AlLi(Li1.8質量%、3nm)/Al(100nm)

【0032】有機化合物層からAl電極は、真空蒸着法(真空度 $10^{-4}$ Pa以下)で形成した。

【0033】純度に配慮して、 $\alpha$ NPDは、蒸着前に、昇華精製を3度繰り返して、高速液体クロマトグラフィーにより、99.9%以上であることを確認した。金属錯体であるAlq3に関しても、純度が99.9%以上であることを確認した。蒸着後の蒸着された有機化合物層を検査したが、これにも不純物が存在しないことを確認した。

【0034】 $\alpha$ NPD層形成時に、 $\alpha$ NPDを密閉した容器で一度分解温度まで上昇させた後、再び室温まで戻した $\alpha$ NPD-①を、表1に示す割合で共蒸着した。

【0035】これらの素子に電圧を印加するとIr (ppy)<sub>3</sub>からの発光が確認された。また、ITOを陽極として、乾燥窒素中で12Vを電圧印加して、耐久特性を評価した。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

	$\alpha$ NPD-①含有量 (質量%)	半減時間 (hr)
実施例1	0	850
実施例2	0.10	800
実施例3	0.30	550
実施例4	0.50	400
実施例5	1	280
比較例1	2	100
比較例2	4	50

【0037】表1に示す様に、 $\alpha$ NPD-①の含有量が1質量%以下で耐久性が特に良好になり、0.1質量%でさらに良くなっており、 $\alpha$ NPD-①の含有量が耐久性能に強く影響していることがわかった。

【0038】本実施例では、故意に $\alpha$ NPD-①を混入させたが、現実には $\alpha$ NPD蒸着時に $\alpha$ NPD-①が混入されるのは、精製が不十分で蒸着前から材料中に $\alpha$ NPD-①に由来する成分が残っている場合と、蒸着時に加熱され、その熱で分解され、 $\alpha$ NPD-①に由来する成分が混入する場合は考えられる。

【0039】いずれにせよ、耐久性能は $\alpha$ NPD-①の含有量が、1.0質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下が良い。

【0040】＜実施例6～10、比較例3～4＞以下に示す層構成のりん光発光素子を作製した。

ガラス基板/ITO(70nm)/ $\alpha$ NPD(50nm)/CBP:Ir(ppy)<sub>3</sub>(7%)/BCP(20nm)/Alq3(50nm)/AlLi(Li1.8質量%、3nm)/Al(100nm)

【0041】前実施例の様に、 $\alpha$ NPD、CBP、Ir(ppy)<sub>3</sub>、BCP、Alq3を99.9%以上の純度に精製した。また、前実施例と同様にして、CBP:Ir(ppy)<sub>3</sub>層形成時に、CBPを密閉した容器で一度分解温度まで上昇させた後、再び室温まで戻したCBP-②を表2に示す割合で混入させた。

【0042】これらの素子に電圧を印加するとIr(ppy)<sub>3</sub>からの発光が確認された。また、前実施例と同様に、耐久特性を評価した。結果を表2に示す。

【0043】

【表2】

	CBP-②含有量 (質量%)	半減時間 (hr)
実施例6	0	300
実施例7	0.10	280
実施例8	0.30	250
実施例9	0.50	180
実施例10	1	115
比較例3	2	50
比較例4	4	55

【0044】表2に示す様に、実施例1～5と同様、耐久性能を向上させるためには、CBPからの分解生成物であるCBP-②の含有量が、1.0質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下が良い。

【0045】また、このりん光発光素子では、初期特性が分解生成物が1.0質量%以下で著しく改善される。すなわち同じ電圧をかけた場合に、上記不純物含有量が1.0質量%と2.0質量%を比較すると発光輝度が2倍以上になる。この初期特性の改善は、実施例1～5の蛍光発光素子にはない現象であり、りん光発光素子特有の現象である。

【0046】本実施例により、りん光発光素子にも、本発明が有用であることが確認された。さらに、蛍光素子にはない初期特性も改善されることが明らかになった。

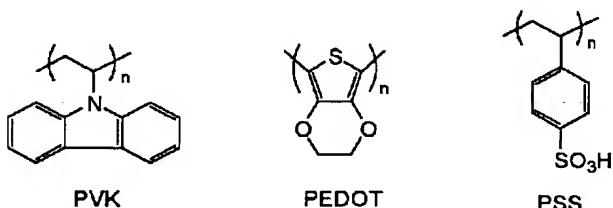
【0047】＜実施例11～15、比較例5～6＞以下に示す層構成の高分子発光素子を作製した。

ガラス基板/ITO(70nm)/PEDOT:PSS(50nm)/PVK:Ir(ppy)<sub>3</sub>(3%)(50nm)/Ca(100nm)

【0048】PEDOT、PVK、PSSの構造は以下に示すとおりである。

【0049】

【化2】



【0050】前実施例の様にPEDOT:PSS、PVK、Ir(ppy)<sub>3</sub>を99.9%以上の純度に精製した。また、前実施例と同様にして、PVK層形成時に、PVKを密閉した容器で一度分解温度まで上昇させた後、再び室温まで戻したPVK-③を表3に示す割合で混入させた。

【0051】これらの素子に電圧を印加するとIr(ppy)<sub>3</sub>からの発光が確認された。また、前実施例と同様に、耐久特性を評価した。結果を表3に示す。

【0052】

【表3】

	PVK-③含有量 (質量%)	半減時間 (hr)
実施例11	0	220
実施例12	0.10	200
実施例13	0.30	150
実施例14	0.50	100
実施例15	1	85
比較例5	2	40
比較例6	4	30

【0053】表3に示す様に、実施例1～5と同様、耐久性能を向上させるためには、PVKからの分解生成物であるPVK-③の含有量が、1.0質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下が良い。

【0054】また、このりん光発光素子では、初期特性が分解生成物が1.0質量%以下で著しく改善される。すなわち同じ電圧をかけた場合に、上記不純物含有量が1.0質量%と2.0質量%を比較すると発光輝度が2倍以上になる。

【0055】本実施例においても、りん光発光素子にも、本発明が有用であることが確認された。さらに、蛍光素子にはない初期特性も改善されることが明らかになった。

【0056】＜実施例16～18、比較例7＞実施例6～10と同様の材料を用いて、同様の層構成のりん光発光素子を作製した。但し、CBPについては、カラム精製したもの、再結晶にて精製したもの、昇華精製した物の3種を用い、精製度の差により蒸着前の純度に差を持たせた。

【0057】予備実験として、ガラス基板にIr(ppp)<sub>3</sub>とともにCBPを真空蒸着した物を成分分析すると、不純物濃度がそれぞれ2%（比較例7）、1.0%（実施例18）、0.5%（実施例17）、0.1%（実施例16）であった。これら不純物は種々の化合物の混合物であった。

【0058】これらの素子を用いて、これまでの実施例同様、耐久特性を評価した。結果を表4に示す。

【0059】

【表4】

	不純物含有量 (質量%)	半減時間 (hr)
実施例16	0.07	380
実施例17	0.5	180
実施例18	1	100
比較例7	2	30

【0060】表4に示す様に、これまでの実施例と同様、本実施例においても、不純物含有量が1.0質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下で、耐久性能が著しく向上することが明らかになった。

【0061】＜実施例19、比較例8＞実施例6～10と同様の材料を用いて、同様の層構成のりん光発光素子を作製した。本実施例では、発光層の真空蒸着時の速度を0.2nm/sec（実施例19）と1.0nm/sec（比較例8）とした。

【0062】予備実験として、ガラス基板上に発光層を蒸着した物を分析したところ、不純物含有量が0.2nm/sec（実施例19）では0.2質量%、1.0nm/sec（比較例8）では1.2質量%であった。不純物は種々の化合物の混合物であった。

【0063】これらの素子を用いて、これまでの実施例同様、耐久特性を評価した。結果を表5に示す。

【0064】

【表5】

	不純物含有量 (質量%)	半減時間 (hr)
実施例19	0.2	200
比較例8	1.2	60

【0065】表5に示す様に、蒸着速度による不純物濃度の差で、耐久性能が異なる。この理由は、真空蒸着の速度により、化合物の分解の程度に差が生じていることが明らかになった。

【0066】

【発明の効果】以上説明のように、本発明によれば、高効率発光で、耐久性に優れ、長い期間高輝度を保つ発光素子及び表示装置を得ることができる。更に、燐光発光素子の場合には、初期特性も改善される。

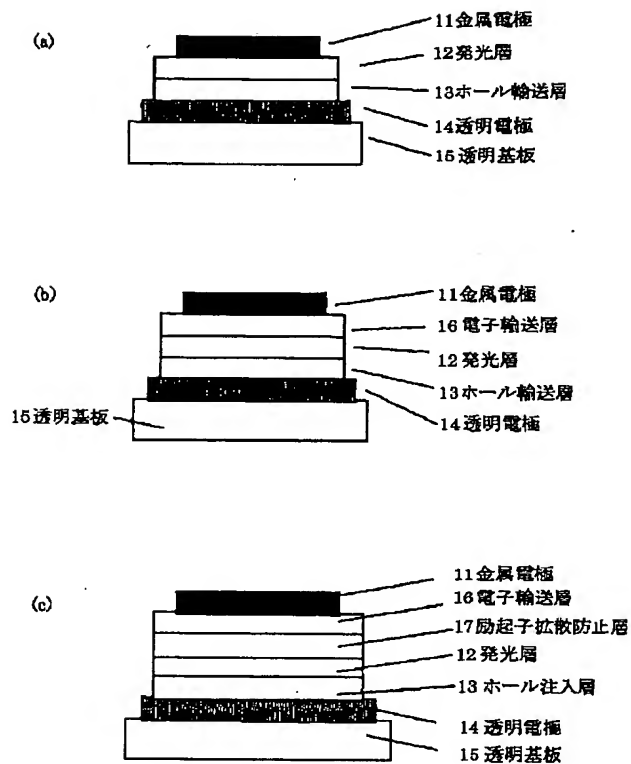
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光素子の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 11 金属電極
- 12 発光層
- 13 ホール輸送層
- 14 透明電極
- 15 透明基板
- 16 電子輸送層
- 17 励起子拡散防止層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 坪山 明  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 岡田 伸二郎  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 三浦 聖志  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 森山 孝志  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 古郡 学  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 CA01 CB01  
DA01 DB03 EB00